

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81616

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J N			
C 0 8 G 59/20	N H V			
C 0 8 L 53/00	L L Z			
C 0 9 J 163/00	J F M			
// C 0 9 J 7/00	J H L			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-243282

(22) 出願日 平成6年(1994)9月12日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 大塚 喜弘

広島県大竹市玖波4丁目13番5の305号

(72) 発明者 渡辺 伸幸

広島県大竹市玖波6-1-11

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 自己粘着性エラストマーシート

(57) 【要約】

【目的】 ガラス、セラミック、金属、プラスチック、木などの平滑な表面に対して、粘着剤や粘着剤を使用せずに容易に貼着することができると共に、容易に引き剥すことができる自己粘着性エラストマーシートを提供する。

【構成】 エポキシ化ジエン系ブロック共重合体100重量部に対して、水添ジエン系ブロック共重合体またはオレフィン系重合体10～100重量部を配合した重合体組成物よりなる自己粘着性エラストマーシート、あるいはエポキシ化ジエン系ブロック共重合体100重量部に対して、スチレン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリプロラクトン重合体、塩化ビニル系重合体、ポリカーボネート、及びポリアミドの少なくとも1種を5～30重量部配合した重合体組成物よりなる自己粘着性エラストマーシート。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ化ジエン系ブロック共重合体100重量部に対して、水添ジエン系ブロック共重合体10～100重量部を配合した重合体組成物よりなる自己粘着性エラストマーシート。

【請求項2】 エポキシ化ジエン系ブロック共重合体100重量部に対して、オレフィン系重合体10～100重量部を配合した重合体組成物よりなる自己粘着性エラストマーシート。

【請求項3】 エポキシ化ジエン系ブロック共重合体100重量部に対して、スチレン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリカプロラクトン重合体、塩化ビニル系重合体、ポリカーボネート、及びポリアミドの少なくとも1種を5～30重量部配合した重合体組成物よりなる自己粘着性エラストマーシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガラス、セラミック、金属（合金を含む）、プラスチック、木などの平滑な表面に対して、粘着剤や粘着剤を使用せずに容易に貼着することができると共に、容易に引き剥すことができる自己粘着性エラストマーシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 道路標識や住所表示、バス停留所や駅構内などの各種の標識、デパートやオフィスビルなどの各種の標識あるいは表示、その他種々の標識や表示が、生活環境の随所に使用されている。従来このような標識や表示（以下、シールと記す）は、紙、金属板（シート）、プラスチック板（シート）などを媒体として使用し、この媒体上に印刷、手書き、刻印などにより文字、数値、記号などが記されて、上記のような所定の箇所に、接着剤や粘着剤などの化学的手段、あるいは釘、ビス、針金などの機械的手段により取り付けられるのが一般的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記のような各種のシールのうちのいくつかは、しばしば表記の変更を要するものである。この場合、従前のシールを取り外し、新しいシールに取り替えるが、従前のシールが化学的手段により取り付けられていれば、シールの取り外し後に残留する接着剤や粘着剤を除去するための困難な作業を余儀なくされ、機械的手段により取り付けられていれば、この取り付け手段を取り外すための困難な作業を余儀なくされる。

【0004】 さらには、従来のシールとしては、紙、金属箔、プラスチックシートが使用され、片面には粘着剤を使用して貼着されていたが、粘着剤の劣化による剥がれが生じたり、シールを取り外すときに剥がれにくく、途中でシールが破れて残ったり、また取り外したあとに粘着剤が残ったりしてしまうものであった。また、再度

2

同じシールを貼着使用とすると、粘着剤面にほこりがついて貼着できない場合が多いという問題点があった。また、特開平6-136186号公報では、水添ジエン系ブロック共重合体とオレフィン系重合体からなる自己粘着性エラストマーについて報告されているが、粘着性に不満が残る。

【0005】 本発明は、これら従来の粘着性シールの有する問題点を克服するためになされたものあり、貼着が容易で、剥がしたあとの粘着剤の残りの問題がなく、再使用の場合も容易に貼着できる自己粘着性エラストマーシートを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明によれば、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体100重量部に対して、水添ジエン系ブロック共重合体10～100重量部を配合した重合体組成物よりなる自己粘着性エラストマーシートが提供される。また本発明によれば、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体100重量部に対して、オレフィン系重合体10～100重量部を配合した重合体組成物よりなる自己粘着性エラストマーシートが提供される。さらに本発明によれば、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体100重量部に対して、スチレン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリカプロラクトン重合体、塩化ビニル系重合体、ポリカーボネート、及びポリアミドの少なくとも1種を5～30重量部配合した重合体組成物よりなる自己粘着性エラストマーシートが提供される。以下、本発明を詳しく説明する。

【0007】 本発明で使用するエポキシ化ジエン系ブロック共重合体としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体、スチレン-SBRブロック共重合体、スチレン-SBR-スチレンブロック共重合体などのジエン系ブロック共重合体をエポキシ化した共重合体であり、エポキシ化剤によりジエン系ブロック共重合体中の共役ジエン由来の二重結合の5%以上、50%以下がエポキシ化されたものが好ましく、特にジエン系ブロック共重合体の共役ジエン由来の二重結合の10%以上、40%以下がエポキシ化されたものが更に好ましい。また、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体としては、部分的に水添したジエン系ブロック共重合体をエポキシ化したものでもよい。部分水添ジエン系ブロック共重合体の水添率は0～80%のものが好ましく、特に好ましくは0～60%のものである。

【0008】 前記エポキシ化剤としては、過酢酸、過キ酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸等を用いることができる。

【0009】 本発明で使用する水添ジエン系ブロック共重合体としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合

3

体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、スチレン-SBR-ブロック共重合体、スチレン-SBR-スチレンブロック共重合体を各々水添した共重合体であり、水添によりブロック共重合体中の共役ジエン部分の二重結合の60%以上100%以下が飽和されたものが好ましく、特にブロック共重合体中の共役ジエン部分の二重結合の80%以上100%以下が飽和されたものがさらに好ましい。

【0010】本発明で使用するオレフィン系重合体としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレンとその他の α -オレフィンとの共重合体；ポリプロピレン、プロピレンとその他の α -オレフィンとの共重合体；ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1などのポリオレフィン類、またはオリゴマー類；エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ブチルゴム、ブタジエンゴム、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。これらの重合体は、それぞれ単独で含有されてもよく、または2種以上が含有されていてもよい。

【0011】本発明で使用するスチレン系重合体としては、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン- α -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート-スチレン- α -メチルスチレン共重合体、ABS樹脂、AS樹脂、MABS樹脂、MBS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン- α -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-マレイミド共重合体などが挙げられる。これらは、それぞれ単独で含有されてもよく、または2種以上が含有されてもよい。

【0012】本発明で使用するポリエステル系重合体としては、一般に飽和ジカルボン酸と飽和二価アルコールとのポリ縮合で得られる熱可塑性樹脂であり、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサ-1, 4-ジメチロールテレフタレート、ポリネオペンチルテレフタレートなどが挙げられる。

【0013】本発明に使用されるポリカプロラクトン重合体としては、カプロラクトンの開環重合体である。

【0014】また、本発明で使用する塩化ビニル系重合体としては、塩化ビニルの単独重合体、塩化ビニルと他のモノマーとの共重合体のほか、塩化ビニル樹脂と他の樹脂とのブレンド物も使用できる。塩化ビニルと共重合させるモノマーとしては、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、マレイン酸エステル、メタクリル酸メチル、メ

4

タクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル等のアクリル酸エステル、高級ビニルエーテルなどが挙げられる。

【0015】本発明におけるポリカーボネートは、

(1) 酸受容体及び分子量調整剤の存在下で2価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応、または(2) 2価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応によって製造することができる。ここで使用しうる2価フェノールはビスフェノール類が好ましく、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましい。また、ビスフェノールAの一部または全部を他の2価フェノールで置換してもよい。ビスフェノールA以外の2価フェノールとしては、例えばヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルなど、およびビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンのようなハロゲン化ビスフェノール類を挙げることができる。これらの2価フェノールのホモポリマーまたは、2種以上を用いたコポリマーあるいはこれらの混合物であってもよい。

【0016】本発明で用いられるポリアミドとは、6ナイロン、46ナイロン、66ナイロン、610ナイロン、11ナイロン、12ナイロンなどの脂肪族ポリアミド、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族成分を含む芳香族ポリアミド、例えば、ヘキサメチレンテレフタルアミド、テトラメチレンイソフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミドなど、およびこれらを主たる構成成分とする共重合体ポリアミド、混合ポリアミドを示す。

【0017】本発明の自己粘着性エラストマーシートは、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体100重量部に対して、水添ジエン系ブロック共重合体、またはオレフィン系重合体の場合には、それらの配合量が10~100重量部、好ましくは10~60重量部である。配合量が10重量部より少なくなると、得られる自己粘着性エラストマーシートの粘着性が強くなりすぎてシート素材としては不適であり、配合量が100重量部を超えると自己粘着性に劣り好ましくない。

【0018】さらに、スチレン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリカプロラクトン重合体、塩化ビニル系重合体、ポリカーボネート、及びポリアミドの少なくとも1種の配合量は、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体100重量部に対して5~30重量部、好ましくは5~

5

20重量部である。配合量が5重量部より少なくなると、得られる自己粘着性エラストマーシートの粘着性が強くなりすぎ、配合量が30重量部を超えると自己粘着性に劣り好ましくない。

【0019】本発明における自己粘着性とは、接着剤や粘着剤を使用することなく、被着体に容易に貼着でき、かつ、一旦貼着したものは強固に被着体に密着しており、風によっても、他の物体で擦られるなどしても容易には剥離しないが、端部から指等で捲り剥せば容易に剥離する性質をいう。貼着する際、特に、水などで濡らして被着体の粘着面との間に介在する空気を排除すれば一層良好な密着性が得られる。

【0020】本発明の自己粘着性エラストマーシートの少なくとも片面にコロナ放電処理することもできる。自己粘着性エラストマーシートの印刷面にコロナ放電処理を施すと、印刷インクの乗りが良くなり印刷適正に優れるばかりでなく、印刷インクと自己粘着性エラストマーシートとの密着性が良くなり、印刷インクの剥離などの問題も極めて少なくなるものである。一方、自己粘着性エラストマーシートの、被着体への貼着面にコロナ放電処理を施すと、被着体への自己粘着性が向上し、被着体に密着し、外力によって一層剥がれにくくなるものである。

【0021】本発明の自己粘着性エラストマーシートを生成する重合体組成物には、必要に応じて、滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光安定化剤、着色剤、充填剤、粘着付与剤などを添加することができる。ただし、滑剤については、粘着性付与の面からは、できるだけ添加量は少なくすることが好ましく、最も好ましいのは滑剤を添加しないことである。

【0022】粘着付与剤として具体的には、グリセリンエステルロジン、ペンタエリスリットエステルロジンなどのロジン、および変性ロジンの誘導体、テルペンフェノールなどのフェノール樹脂が挙げられる。上記の粘着付与剤は単独または2種以上を併用して使用することができる。

【0023】酸化防止剤としては、フェノール系、チオジプロピオン酸エステル系、脂肪族サルファイト系等の酸化防止剤を1種または2種以上を用いることができる。

【0024】光安定化剤としては、ハイドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、および1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのヒンダードフェノール系安定化剤が例示される。

【0025】本発明の自己粘着性エラストマーシートは、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体と水添ジエン系ブロック共重合体との組成物、オレフィン系重合体との組成物、スチレン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリカプロラクトン重合体、塩化ビニル系重合体、ポリ

6

カーボネート及びポリアミドの少なくとも一種を配合した重合体組成物に、必要に応じて、上記した各種の添加剤を適量配合した配合物を、押出成形、インフレーション成形、カレンダー成形などの成形手段でシート化して製造できる。自己粘着性エラストマーシートの厚みは0.05~1.0mm、好ましくは0.1~0.5mmである。

【0026】本発明の重合体組成物よりなる自己粘着性エラストマーシートとしては、少なくとも被着体に貼着する側に前記組成物層が存在すればよく、他のプラスチックシート(フィルム)と前記組成物層とが積層されているものも本発明の自己粘着性エラストマーシートから除外されるものではない。

【0027】上記のようにして形成される自己粘着性エラストマーシートは、一方の面に印刷を施し、非印刷面には剥離性を有する離型シートを貼着してラベルや広告シート、その他各種の分野で使用される。

【0028】自己粘着性エラストマーシートへの印刷は、油性インク、水性インク、アルコール性インク、紫外線硬化型インクなどの一般の印刷インクが使用でき、印刷方法としても通常使用されている印刷方法が使用でき、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、凸版印刷法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法などが使用でき、使用する印刷インク、及び印刷方法は何ら制限を受けるものではない。

【0029】自己粘着性エラストマーシートの非印刷面に貼着する離型シートとしては、離型シートに貼着されている自己粘着性エラストマーシートを容易に剥離できるものであれば、どのようなものでも使用でき、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、シリコン処理もしくはテフロン処理した離型紙などが挙げられる。

【0030】

【実施例】以下に実施例を掲げ、さらに本発明を具体的に説明する。なお、本発明の自己粘着性エラストマーシートの原料となる各種重合体などを、参考例で示す。

【0031】(参考例1:エポキシ化ジエン系ブロック重合体A) スチレン-ブタジエン-スチレンブロック重合体(商品名:TR2000, 日本合成ゴム(株)製)を過酢酸を用いてエポキシ化した(エポキシ当量520)。

【0032】(参考例2:エポキシ化ジエン系ブロック重合体B) 部分水添スチレン-ブタジエンブロック重合体(商品名:タフテックTP094, 旭化成(株)製)を過酢酸を用いてエポキシ化した(エポキシ当量350)。

【0033】(参考例3:エポキシ化ジエン系ブロック重合体C) スチレン-イソプレン-スチレンブロック重合体(商品名:ハイブラーVS-3, (株)クラレ製)を過酢酸を用いてエポキシ化した(エポキシ当量53

5)。

【0034】(参考例4:水添ジエン系ブロック重合体「SEBS」)水添スチレン-ブタジエンブロック重合体(商品名:タフテックH1041,旭化成(株)製)。

【0035】(参考例5:ポリエチレン「PE」)VL DPE Z522(宇部興産(株)製)

【0036】(参考例6:ポリプロピレン「PP」)ノーブレン D501(住友化学工業(株)製)

【0037】(参考例7:ポリエステル「PBT」)ジュラネックス 400FP(ポリプラスチックス(株)製)

【0038】(参考例8:ポリカプロラクトン「PCL」)プラクセル H7(ダイセル化学工業(株)製)

【0039】(参考例9:スチレン系樹脂「PS」)スタイロン 683(旭化成(株)製)

【0040】(参考例10:ポリカーボネート「PC」)バンライト L1225(帝人化成(株)製)

【0041】(参考例11:塩化ビニル系樹脂「PVC」)Geon 103EP(三菱化成ビニル(株)製)

【0042】(参考例12:ポリアミド「PA」)ウベナイロン6(宇部興産(株)製)

【0043】(実施例1-12、比較例1-6)エポキシ化ジエン系ブロック重合体100重量部に対し、表-1に示す各種の重合体を表-1に示す配合量で配合した。ついで配合物を押出機で熔融混練し、Tダイから厚み0.3mmで押し出し、該シート状樹脂を離型紙上に受け、シール材を作成した。このシール材を、表面平滑なガラス板表面に剥離紙を剥しながら自己粘着性エラス 30

トマーシートを貼り付け、自己粘着性とシール貼りの作業性、及び剥離試験をおこなった。表-1にそれらの結果を示す。なお、自己粘着性、シール貼り作業性、印刷適正、及び剥離試験は次のように評価した。

【0044】〔自己粘着性〕自己粘着性エラストマーシートを表面平滑なガラス板に貼り付け、表面側を手で擦ったときの剥離状況により次の基準により判定した。

○:全く剥離も浮きもなく、シートはガラス板に密着していた。

×:簡単に剥離し、シートはガラス板から脱落した。

【0045】〔シール貼り作業性〕剥離紙を剥しながらガラス板に貼り付けたときの、作業のスムーズ性、シートのしわ入り(空気の巻き込みによるしわ入り)およびその修正し易さを次の基準により判定した。

○:しわ入りもなく、スムーズに貼り付けでき、仕上がりが良好。また、修正も容易にできる。

×:しわ入りが激しく、修正が困難。または貼り付けられない。

【0046】〔剥離試験〕基材に得られたシートを室温で10秒、 2 kg/cm^2 で圧着させ、 200 mm/min の引張速度で 180° 剥離試験、せん断剥離試験を行った。

【0047】〔印刷適正〕自己粘着エラストマーシートを作製し、印刷インクとして水性インクを使用し、印刷適正を評価した。

○:インクの乗りが良い。

×:インクの乗りが悪い。

【0048】

【表1】

表-1

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
実施例1	A	100	SEBS	10	○	○	30	820	○
2	A	100	SEBS	50	○	○	28	810	○
3	A	100	SEBS	100	○	○	25	780	○
4	A	100	PE	10	○	○	25	760	○
5	B	100	PE	100	○	○	14	702	○
6	B	100	PP	100	○	○	13	650	○
7	A	100	PS	10	○	○	15	700	○
8	A	100	PBT	10	○	○	20	790	○
9	A	100	PCL	10	○	○	29	810	○
10	C	100	PVC	10	○	○	30	783	○
11	B	100	PC	5	○	○	21	762	○
12	B	100	PA	5	○	○	23	805	○
比較例1	A	100	—	—	○	×	300	>1200	○
2	B	100	—	—	○	×	320	>1200	○
3	C	100	—	—	○	×	250	>1200	○
4	C	100	PE	110	×	×	測定不可		○
5	C	100	PBT	40	×	×	測定不可		○
6	SEBS	100	PP	100	×	×	測定不可		×

①: エポキシ化ジエン系
ブロック重合体

②: エポキシ化ジエン系
ブロック重合体の重量部

③: ①に配合した重合体

④: 重合体③の重量部

⑤: 自己粘着性

⑥: シール貼り作業性

⑦: 剥離試験 (対ガラス面)
180° 剥離 (gf/25mm)

⑧: 剥離試験 (対ガラス面)
せん断剥離 (gf/cm²)

⑨: 印刷矯正

【0049】 (実施例13~15, 比較例7) 実施例1と同様に自己粘着エラストマーのシール材を作製し、ガラスの代わりに各種基材について評価を行った。表-2に結果を示した。表-1、表-2からも明らかなように、被着体との密着性 (自己粘着性) に優れ、しかも被*

*着体への貼り付け作業性に優れるのは本発明の実施例だけである。

【0050】

【表2】

表-2

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
実施例13	B	100	PE	50	○	○	SUS304	42	850
14	B	100	PE	50	○	○	アルミ	45	883
15	B	100	PE	10	○	○	PET	20	620
比較例7	C	100	PC	40	×	×	PET	測定不可	測定不可

⑦: 剥離試験 (基材の種類)

【0051】

50 【発明の効果】 本発明の自己粘着性エラストマーシート

11

は、被着体との密着性（自己粘着性）に優れる。また被着体への貼り付け作業も容易でしかもしわ入りなどを発生させず貼着することができる。さらに印刷適性にも優れ、広告用のシール材やその他の標識や表示体として繰り返し使用する用途に適したものであり、デスクマッ

12

ト、ブックエンドおよびテーブルクロスなどの滑り止め、ガラスの化粧用シート、置き敷きカーペットの裏打ち、ヘルメット等へのマーク、および易剥離性化粧材用シートなどとして有効に使用できる。